

45 钢激光合金化铬钼硼的显微组织及抗蚀性能*

崔祥鹏^a, 刘其斌^{a,b}

(贵州大学 a. 蔡家关校区材料学院 b. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵阳 550003)

摘 要: 为改善 45 钢制件表面耐腐蚀性, 采用 CO₂ 激光在 45 钢表面合金化铬钼硼以获得高耐蚀性的合金复合涂层。采用 X 射线衍射仪、金相显微镜、SEM 和多功能微机电化学分析仪对合金化层的显微组织及性能进行了研究。结果表明, 合金元素与基材实现了良好的冶金结合。合金层组织主要是胞状晶, 在晶粒和晶界上弥散分布着通过原位结合形成的高硬度碳化物。合金层的相成分为 Fe-Cr、FeB₂、CrB₂、MoC、Fe₃(C,Mo)及 Fe₃C 等; 在合金化层内部硬度最高为 860 HV, 比基材提高了将近 3 倍, 合金化层在盐酸中的抗蚀性能也显著提高。

关键词: 激光合金化; 合金化层; 显微硬度; 抗腐蚀性

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0057-04

Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Alloying on 45 Steel with Chromium, Molybdenum and Boron

CUI Xiang-peng^a, LIU Qi-bin^b

(a. College of Materials and Metallurgy b. Guizhou Key Laboratory for Microstructure and Strength of Materials, Guizhou University, Guiyang 550003)

Abstract: To improve the corrosion resistance of 45 steel pieces, Chromium, molybdenum and boron were alloyed on 45 steel by CO₂ laser to obtain excellent corrosion resistance composite coating. Microstructure and properties of alloying coating were studied by means of XRD, OM, SEM and multi-purpose microcomputer electrochemistry analyzer. The experimental results indicate that excellent metallurgical bonding is obtained between alloying layer and substrate. The microstructure of alloying layer is principally cell crystal. The different high hardness carbides formed by the in-situ are distributed in grain interior and grain boundary. The phases of alloying layer include Fe-Cr, FeB₂, CrB₂, MoC, Fe₃(C, Mo) and Fe₃C. The highest micro-hardness of alloying layer is 860 HV, which is nearly three times than that of substrate; the corrosion resistance of alloying layer is improved obviously in the hydrochloric acid.

Key words: laser alloying; alloying layer; micro-hardness; corrosion resistance

0 引 言

激光合金化是金属材料表面改性的一种新方法, 它利用高能激光束将基体金属表面熔化, 同时加入高性能合金化元素, 以基体为溶剂, 合金化元素为溶质的基础上形成一层硬度相当高、且合金元素分布相当均匀的合金层。当激光束移去时, 金属表面快速冷却、凝固, 从而使基体金属表面具有所

要求的耐磨损、耐腐蚀、耐高温等特殊性能^[1]。

激光合金化在工艺上具有操作方便, 对普通钢材可实现再加工利用等优点, 从而节省了能源, 降低了成本, 可见激光合金化工艺在材料表面强化工程中具有广泛应用前景。

文中采用 5 kW 高功率 CO₂ 横流激光器在 45 钢表面进行 Cr、Mo、B 的合金化, 通过使用 X 射线衍射仪、金相电子显微镜、SEM 和多功能微机电化学分析仪研究了合金化层的组织形貌、相组成, 对合金化层的抗蚀性及显微硬度进行了分析。

收稿日期: 2010-11-15; 修回日期: 2011-01-04

基金项目: *贵州省科技厅工业攻关项目(黔科合 GY 字[2008]3029);

贵阳市科技局“产学研”专项[2008]筑科 I 合同字第 24-14

作者简介: 崔祥鹏 (1986—), 男(汉), 山东济南人, 硕士生。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

激光合金化基材采用调质 45 钢, 将试样切割成 $50\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的毛坯, 使用前用金相砂纸打磨表面, 再用无水乙醇清洗备用。合金元素使用微米级的 Cr、Mo、B 粉末, 以 15: 5: 1 的比例混合, 使用前用玛瑙研钵研磨均匀, 然后将合金化粉末调好后均匀涂敷在试样的表面, 涂层厚度大约为 0.15 mm , 晾干后待用。

1.2 试验方法

激光合金化试验采用窄带 TJ-HL-5000 型连续横流 CO_2 激光器对 45 钢表面进行合金化处理, 其优化的工艺参数为: $P=2.0\text{ kW}$; 焦距: 320 mm ; 光斑直径: 3 mm ; 扫描速度: 4 mm/s 。

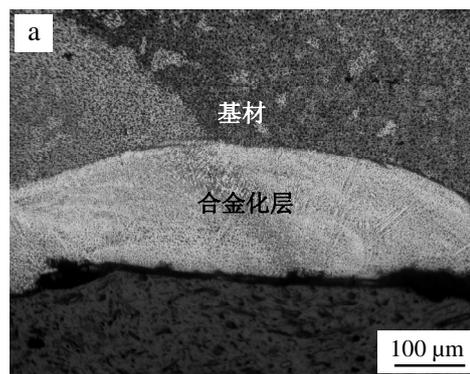
将合金化粉末用粘接剂均匀涂覆在基材表面, 预置涂层厚度约为 0.15 mm , 采用 50% 的搭接率进行多道扫描。使用 GMP-3 型 OLYMPUS 金相显微镜和 SEM 对合金化层的截面进行金相组织分析, 采用 HVS-1000 显微维氏硬度计对合金化层及基材进行硬度测试, 采用 D/Max-2200 型全自动 X 射线衍射仪对合金化层进行物相测定, 使用 MEC-12B 型多功能微机电化学分析仪对合金化层进行抗腐蚀性能分析。

2 试验结果与分析

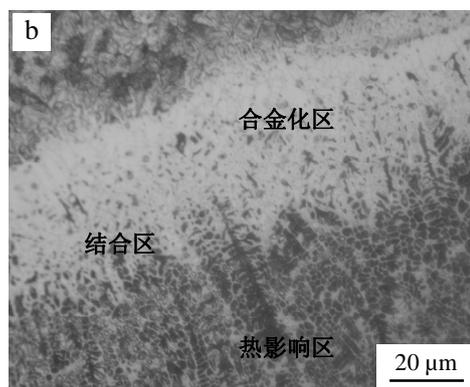
2.1 合金化层的显微组织

图 1 为功率 $P=2.0\text{ kW}$, 扫描速度 $V=4\text{ mm/s}$ 时, 合金化层的显微组织形貌。由图 1(a) 可知, 合金化层的整体形貌呈月牙状, 这是由于激光束能量密度为高斯分布, 中心能量高, 边缘低, 因而中间合金化层比边缘稍厚些。该形貌形成的另一原因则是在中间位置光束与工件作用时间比边缘区域长^[2]。

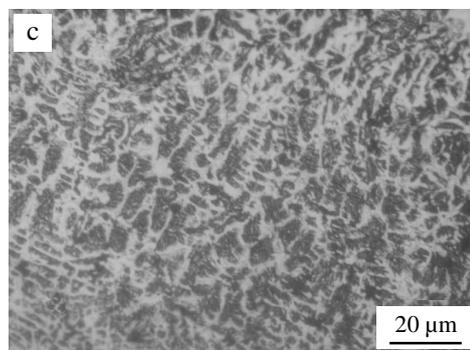
图 1(b) 所示, 合金化层从激光加工表面到基材可分为合金化区、结合区、热影响区和基体四部分。结合区是合金化区的晶粒伸出许多细尖针状的晶须嵌入热影响区而形成的, 它使合金化区和基体紧密结合, 这部分主要以树枝晶为主; 热影响区以马氏体为主, 原因是当激光束移去之后热量由基体迅速吸收而急剧冷却, 在高温时形成的奥氏体可转变为马氏体。另外由于碳原子在溶化时扩散能力比较强, 使热影响区含碳量升高, 在冷却过程中, 除转变为马氏体外还有一部分残余奥氏体生成^[3,4]。



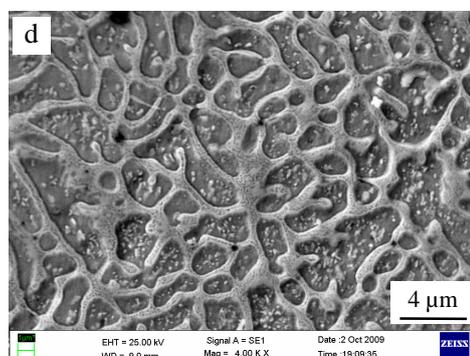
(a) 合金化层整体形貌



(b) 合金化层三区组织形貌



(c) 合金化区金相形貌



(d) 合金化区 SEM 形貌

图 1 合金化层显微组织形貌

Fig.1 Morphologies of the alloying layers

合金化区组织为均匀的胞状晶,如图 1(c)、(d)所示,在晶粒内和晶界上弥散分布着高硬度的合金碳化物,这些碳化物是 Mo 与基体中的 C 及 Fe 元素通过原位合成形成的。激光合金化属于表面快速加热,同时快速冷却(可达 $10^5 \sim 10^6$ °C/s)的过程。在凝固过程中,基体与溶池液面交界处温度梯度最大,液态金属在固相表面形核功最小,所以液态金属首先在此形核,晶核来不及长大就被迅速地冷却下来,从而使组织细小均匀。基材组织仍为处理前的原始组织,即铁素体+珠光体。

2.2 合金化层的相结构

由图 2 可知,合金化层相比较复杂,主要有 Fe-Cr、FeB₂、CrB₂、MoC、Fe₃(C, Mo)及 Fe₃C 相等;说明激光表面合金化时,合金粉末中的原子通过原位合成与基体内的 Fe、C 形成置换固溶体和金属间化合物,这些化合物弥散分布于先析出母相上,起到了抑制晶核长大作用^[5]。

由于激光束能量高度集中,合金元素温度急剧升高并且达到熔化温度,从而产生游离的铬、钼、硼原子;另一方面 45 钢表面受到高温作用,吸收到足够的能量达到溶化,同样产生很多游离的 C、Fe 原子,这些原子在同一熔池中,并处于剧烈的运动状态。原子在溶池中相互扩散,结果在高温奥氏体中固溶了大量 Cr、Mo、C、B 原子,在后来快速冷却凝固过程中,Cr、B 原子将与基体 Fe 元素结合形成 Fe-Cr、FeB₂ 和 CrB₂ 相。而 C 原子除一部分溶解到 γ -Fe 中去,使碳浓度增加外,另一部分 C 原子在与 Fe 相互作用的同时,Mo 原子也溶解到 Fe₃C 中生成 MoC、Fe₃(C, Mo)等相^[6]。

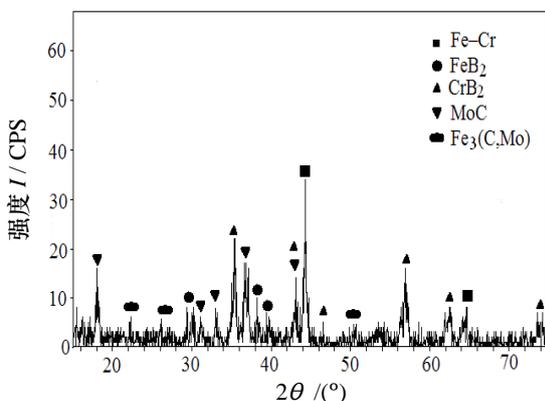


图2 合金化层 XRD 谱线

Fig.2 XRD spectrum of the alloying layer

2.3 合金化层的显微硬度

图 3 为合金化层显微硬度分布曲线。由图可见,由合金化层到基材显微硬度呈梯度下降趋势。表明激光合金化处理后,表面硬度大幅度提高,且在结合处过渡平缓,避免了合金层和基体由于热物性的差别而造成热应力集中导致开裂的产生。

激光合金化后硬度有三个区域,从表面到心部分别为合金化区,热影响区,基材区。激光合金化区硬度最高,最大值为 860 HV,这主要是因为相组织为均匀细小的胞状晶,其中存在 FeB₂、MoC、Fe₃(C, Mo)等硬质化合物,其中 FeB₂ 含量较高,这些化合物弥散分布在母相上,起到弥散强化作用,从而使硬度大幅度升高。

从图中可看出,合金化层硬度最大值不在合金化层表面,而在表层 0.4 mm 的位置。这一现象与激光加热的温度场和冷却的速度场有关,激光束加热时,激光直接照射到基体表面,表面温度迅速升高,而试样心部的热量是由表面通过热传导而得,因此温度由表及里呈下降趋势。而冷却速度场则与此相反,试样表面距冷源(心部)最远,冷却速度相对试样其它部位最慢,表面层奥氏体形核后有相对较多的时间进行长大,所以表层的组织相对次表层要稍粗大些,对应的硬度也要低一些^[7,8]。

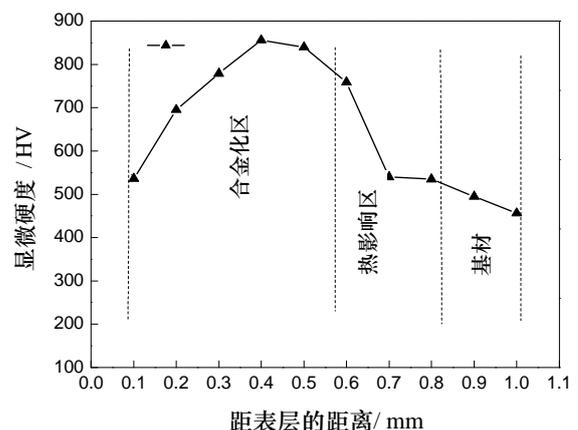


图3 合金化层显微硬度曲线

Fig.3 Micro-hardness distribution of the alloying zone

2.4 合金化层的抗腐蚀性能

如图 4 所示,在电压从 -2 到 2 变化时,对数电流有较大的不动区间,钝化阶段占有较长时间,说明合金化层抗腐蚀性能大大增加。

在 45 钢原始组织中,珠光体由铁素体和渗碳体

两相组成，铁素体的电极电位比渗碳体低，当有电解质溶液存在时，铁素体成为阳极而容易被腐蚀^[5]。为改善钢材的抗腐蚀性，在激光合金化时加入了大量 Cr 元素，铬元素在基材表面形成一层致密的氧化膜，防止钢表面被外界氧化；其次加入合金元素后，钢基体 (F、A、M) 的电极电位升高，从而提高其抵抗电化学腐蚀的能力。

例如铁素体中加入 11.7 % 铬后，其电位从 -0.56 V 升高到 +0.20 V；最后加入的铬钼合金元素使钢能形成单相的 F 或 A 组织，以防止形成微电池，以上因素可以显著提高材料的抗腐蚀性能。

45 钢激光合金化层边角处的铬含量越高，其抗腐蚀性能应该越好，但事实相反，由此可推断其边角处有含铬量很高的碳化物宏观偏析，它与基体形成电偶腐蚀，使其边角处的抗腐蚀性能下降，形成腐蚀沟槽^[9,10]，这也对合金化层整体的抗腐蚀性造成了一些影响，期待更深入的研究。

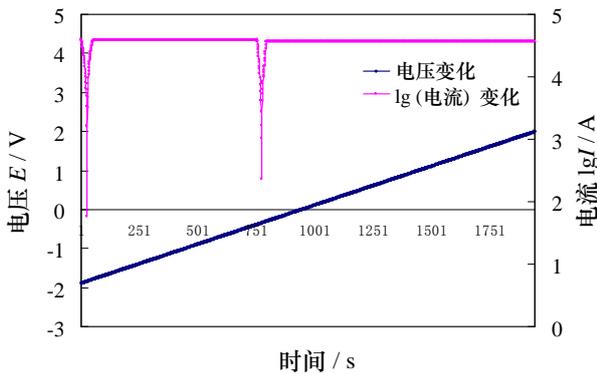


图4 合金化层在盐酸 (25%) 中的腐蚀曲线
Fig.4 The corrosion curves of alloying layer in hydrochloric acid (25%)

3 结论

(1) 45 钢激光合金化后的组织由合金化区、结合区、热影响区和基体四部分组成。合金化区的组织为胞状晶；结合区为树枝晶；热影响区组织主要为马氏体和残余奥氏体；基材为原始组织，即 F+P。

(2) 激光合金化区的相组成主要有 Fe-Cr、FeB₂、CrB₂、MoC、Fe₃(C,Mo)等相；合金元素与基材实现了良好的冶金结合。

(3) 激光合金化后的显微硬度可分为三个部分，由表面到心部呈现梯度降低，在合金化层内部硬度最高为 860 HV，平均为 800 HV。合金化层的

硬度比基材提高了将近 3 倍，大大改善了表面的耐磨性能。

(4) 合金化层在盐酸中的抗腐蚀性能明显提高，对于 45 无缝钢管的防腐蚀应用具有积极指导作用。

参考文献:

- [1] 刘其斌. 激光加工技术及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [2] 杨德华, 吴宝善. 45 钢表面铬钼合金层性能的研究 [J]. 中国激光, 1991, 18(5): 626-629.
- [3] 王晓敏, 王慕珍, 白芳, 等. 45 钢激光渗硼后的显微组织及其相结构分析 [J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 62-66.
- [4] 顾卫标, 汤淳渊. 45 钢激光表面合金化层性能研究 [J]. 机械工程材料, 1989, 22(6): 43-46.
- [5] 王健, 阎毓禾. 45 号钢激光合金化 [J]. 应用激光联刊, 1988, 8(1): 32-35.
- [6] Christodoulou G, Walker A, West D R F, et al. Laser surface melting of some alloy steel [J]. Met.Technol, 1983, 10: 215-223.
- [7] Abboud J H, West D R F. Laser surface melting of beta titanium alloys [J]. J. Mater .Sci. Lett, 1992, 11: 1322-1326.
- [8] 贾晶, 陆占余, 刘文昌. 45 钢凸轮轴激光表面合金化实验 [J]. 山西大学学报, 1999, 22(1): 26-29.
- [9] 潘强. 45 钢两种激光合金化层的抗腐蚀性能比较 [J]. 表面工程技术, 1993, 1(1): 37-41.
- [10] 张光均, 吴晓晖. 45 钢激光相变强化梯度组织研究 [J]. 应用激光, 2003, 23(5): 271-276.

作者地址: 贵州省贵阳市贵州大学(蔡家关校区) 550003 材料与冶金学院

Tel: 136 0855 3484 (刘其斌) E-mail: qbliu2@263.net

• 本刊讯 •

《中国表面工程》采编系统全面启用

为顺应信息化时代的需求,《中国表面工程》编辑部全面更新了期刊网站并开通了远程稿件处理系统,实现网络化期刊采编。欢迎登陆 www.csejournal.com 进行在线投稿、审稿和订阅。《中国表面工程》期待您的来稿,并欢迎提出宝贵的意见与建议。

(王文宇 供稿)